

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 3 月 11 日 (11.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/020095 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B01J 47/00, C02F 1/42 (74) 代理人: 赤塚 賢次, 外(AKATSUKA, Kenji et al.); 〒101-0041 東京都千代田区神田須田町1-16 本郷ビル5階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008903
- (22) 国際出願日: 2003 年 7 月 14 日 (14.07.2003) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-248504 2002 年 8 月 28 日 (28.08.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): オルガノ株式会社 (ORGANO CORPORATION) [JP/JP]; 〒136-8631 東京都江東区新砂一丁目2番8号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉田 晃子 (YOSHIDA, Akiko) [JP/JP]; 〒136-8631 東京都江東区新砂一丁目2番8号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP). 山中 弘次 (YAMANAKA, Koji) [JP/JP]; 〒136-8631 東京都江東区新砂一丁目2番8号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP). 井上 洋 (INOUE, Hiroshi) [JP/JP]; 〒136-8631 東京都江東区新砂一丁目2番8号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ION ADSORPTION MODULE AND METHOD FOR WATER TREATMENT

(54) 発明の名称: イオン吸着モジュール及び水処理方法

(57) Abstract: An ion adsorption module which comprises a vessel having at least an inlet for the water to be treated and being packed with an organic porous ion exchanger which has a three-dimensional network structure comprising an open cell structure having interconnecting macro pores and meso pores having an average diameter of 1 to 1000  $\mu$ m present inside the wall of macro pores, has a total pore volume of 1 ml/g to 50 ml/g, has ion-exchange groups distributed homogeneously, and exhibits an ion-exchange capacity of 0.5 mg equivalent/g-dry porous material. In the ion adsorption module, the packing of an ion exchanger is greatly easy and a packed bed is not moved even in the case of an upward flow, and thus the ion adsorption module and a method for water treatment using the module are of greatly high utility.

(57) 要約: 少なくとも被処理水が流入する開口を備える容器と、該容器に充填される互いにつながっているマクロポアとマクロポアの壁内に平均径が1~1000  $\mu$ mのメソポアを有する連続気泡構造を有し、全細孔容積が1ml/g~50ml/gであり、イオン交換基が均一に分布され、イオン交換容量が0.5mg当量/g乾燥多孔質体以上である3次元網目構造を有する有機多孔質イオン交換体とを備えるイオン吸着モジュールであり、イオン交換体の充填が極めて容易で、且つ上向流であっても充填層が移動せず、これを用いたイオン吸着モジュールおよび水処理方法は、極めて高い有用性を有する。

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/020095 A1

## 明細書

## イオン吸着モジュール及び水処理方法

## 5 技術分野

本発明は、イオン交換帯長さが顕著に短いイオン吸着モジュール及び水処理方法に関するものである。

## 背景技術

- 10 従来、イオン交換体は、イオン交換樹脂と総称される高分子合成樹脂に代表され、その製品形状別に分類すれば、粒状やフレーク状のイオン交換樹脂、膜状のイオン交換膜、及び繊維状のイオン交換繊維などに分類することができる。イオン交換樹脂には、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂がある。これらは更に、イオン交換基の酸性度や塩基性度の
- 15 強弱から、強酸性陽イオン交換樹脂、弱酸性陽イオン交換樹脂、強塩基性陰イオン交換樹脂、及び弱塩基性陰イオン交換樹脂に分けられる。

- 強酸性陽イオン交換樹脂は官能基にスルホン酸基 ( $\text{R-SO}_3^-\text{H}^+$ ) を持ち、弱酸性陽イオン交換樹脂は官能基にカルボン酸基 ( $\text{R-COO}^-\text{H}^+$ )、ホスホン酸基 ( $\text{R-P(=O)(OH)}_2$ )、ホスフィン酸基 ( $\text{R-PH(=O)(OH)}$ )、亜ひ酸基
- 20 ( $\text{R-OAsO}^-\text{H}^+$ )、フェノキシド基 ( $\text{R-C}_6\text{H}_4\text{O}^-\text{H}^+$ ) を持ったものなどが知られている。強塩基性陰イオン交換樹脂は、第4級アンモニウム塩基 ( $\text{R-N}^+\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$ ) 又は第3級スルホニウム基 ( $\text{R-S}^+\text{R}_1\text{R}_2$ ) を官能基として持つもので、第4級アンモニウム塩基の場合、その窒素に結合する基がアルキル基だけ (例えば、メチル基だけ) の場合をI形、該窒素に結合する基の
- 25 中にアルカノール基 (例えば、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$  など) を含む場合をII形といい、I形の方がII形よりやや強い塩基性度を示す。弱塩基性陰イオン交換樹脂

脂は、官能基が第1～3級アミンであり、アミンの種類によって多数の種類が知られている。

5 上述のように、イオン交換樹脂はその酸性度又は塩基性度から、基本的に4種類に大別されるが、それらを構成する高分子母体としては、スチレン系、フェノール系、アクリル系、メタクリル系などの合成高分子が用いられ、その合成方法の違いによって、母体構造はゲル形、拡大網目ゲル形（ポーラス形）、MR形（マクロポーラス形）に区別される。ゲル形イオン交換樹脂とは、例えばスチレンとジビニルベンゼン(DVB)を、触媒と分散剤との共存下において共重合させて得られる三次元網目構造を有する共重合体に、官能基を導入して得られるイオン交換樹脂である。

10 ポーラス形イオン交換樹脂とは、共重合体を膨潤しうる有機溶媒の存在下で共重合を行わせることで、生成する共重合体を膨潤拡大させ、共重合体内にゲル形に比較してより大きな空間（ゲルポロシティ）を持たせた共重合体を製造し、これに官能基を導入して得られるイオン交換樹脂である。MR形イオン交換樹脂とは、モノマーの溶剤でありかつ共重合体の沈殿剤として作用する有機溶媒の共存下で共重合を行わせることで、小さな球状ゲル粒子の集合体としての共重合体、即ち該粒子間に巨大孔（マクロポア）を有する母体を製造し、これに官能基を導入して得られるイオン交換樹脂である。

20 一方、粒状のイオン交換樹脂の他に連続孔を有する有機多孔質イオン交換体も知られている。例えば粒子凝集型構造を有する多孔質体がF. Svec, Science, 273, 205～211 (1996) 等の開示されている。また、特開平10-216717号公報、特開平10-192717号公報、特開平10-192716号公報、特開平8-252579号公報には、陽イオン交換樹脂及び陰イオン交換樹脂の混合物を結合材ポリマーを用いて結合した粒子凝集型の多孔質イオン交換体

25 体が記載されている。これらの粒子凝集型多孔質イオン交換体は、有機

系微粒子や予めイオン交換基を導入した粒状イオン交換樹脂を結合材ポリマーを用いて結合したり、あるいは一定の型に該微粒子を充填して加熱溶融して結合させて多孔質構造体となし、更に場合によっては、結合材ポリマー部にもイオン交換基を導入して製造されている。

- 5      しかし、上記の粒子凝集型多孔質イオン交換体は、粒子凝集構造のため、細孔容積が小さく、メソポアも大きくできないため、低圧で大流量の処理を行う際に制約を受ける。更に、前記の粒子凝集型多孔質体では、イオン交換基等が多孔質体中に均一に分布していない。即ち、これらの多孔質構造体では、結合ポリマー部分にイオン交換基が存在しないか、
- 10    又は存在する場合でも、イオン交換樹脂部分とはポリマー母体及びイオン交換基の構造が異なる上に、イオン交換基の存在密度がイオン交換樹脂部分に比べて低く、全体が均質なイオン交換体とはなっていない。このため、吸着されたイオンがモジュール内において流れ方向に拡散しやすく、モジュール内におけるイオン吸着部分と未吸着部分の混在領域で
- 15    あるイオン交換帯は長くなり、吸着したイオンの微量リークを起こしやすいので、モジュールの交換頻度が高くなるという問題がある。

- また、従来より汎用されているイオン吸着塔モジュールは、粒状の混合イオン交換樹脂を充填したもので、該イオン交換樹脂充填層に被処理水を流通させて、イオン性不純物を除去している。しかし、このような
- 20    粒状の混合イオン交換樹脂を塔内に充填する作業は、粒状の混合イオン交換樹脂含有スラリーを搬送供給する供給手段を必要とすると共に、該スラリーを塔外へ漏らさないように充填する必要があり、充填作業は決して容易ではない。また、この粒状イオン交換樹脂の再生は上向流で行い、カチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂との比重差により分別した後、
- 25    それぞれ薬剤により再生を行なうが、上向流の際、充填層が移動し易く、また、比重差による分別も容易でなく、再生作業の効率が悪いという問

題がある。

従って、本発明の目的は、イオン交換体の充填が極めて容易で、且つ上向流であっても充填層が移動しないイオン吸着モジュールを提供することにあり、また、他の目的は、流速が上がっても、イオン交換帯長さを短く維持することができ、イオン交換体装置の減容化が図れ、吸着したイオンの微量リークが起こらないため、再生頻度が下がり、処理効率を向上させることができるイオン吸着モジュール及び水処理方法を提供することにある。

## 10 発明の開示

かかる実情において、本発明者らは鋭意検討を行なった結果、被処理水、好ましくは従来より汎用されている粒状のイオン交換樹脂で予め処理された被処理水を特定の構造を有する有機多孔質イオン交換体で接触処理すれば、流速が上がっても、イオン交換帯長さを短く維持することができ、イオン交換体装置の減容化が図れ、吸着したイオンの微量リークが起こらないため、再生頻度が下がり、処理効率を向上させることができること等を見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明（１）は、少なくとも被処理水が流入する開口を備える容器と、該容器に充填される互いにつながっているマクロポアとマクロポアの壁内に平均径が $1\sim 1000\mu\text{m}$ のメソポアを有する連続気泡構造を有し、全細孔容積が $1\text{ml/g}\sim 50\text{ml/g}$ であり、イオン交換基が均一に分布され、イオン交換容量が $0.5\text{mg当量/g}$ 乾燥多孔質体以上である３次元網目構造を有する有機多孔質イオン交換体とを備えるイオン吸着モジュールを提供するものである。本発明によれば、多孔質イオン交換体は例えば充填容器に嵌るブロック形状として容易に作製することができ、充填も容易で、且つ上向流であっても充填層が移動しない。また、

従来のモジュールで一般的に採用されている連続通水処理方法及び貯留容器や貯留槽中の水中に投入して行なうバッチ処理方法のいずれにも適用することができる。また、連続通水処理方法においてイオン性不純物の含有量が微量である場合には、コンパクトな装置で流速が上がっても、

5 イオン交換帯長さを短く維持することができ、イオン交換体装置の減容化が図れ、吸着したイオンの微量リークが起こらないため、再生頻度が下がり、処理効率を向上させることができる。

また、本発明（２）は、前記容器は、被処理水が流入する開口に接続される被処理水流入配管と、処理水流出配管を備えることを特徴とする

10 請求項１記載のイオン吸着モジュールを提供することにある。本発明によれば、前記発明と同様の効果を奏する他、特に連続通水処理方法に適用できる。

また、本発明（３）は、前記有機多孔質イオン交換体が、有機多孔質陽イオン交換体と有機多孔質陰イオン交換体であって、該有機多孔質陽

15 イオン交換体と該有機多孔質陰イオン交換体を積層充填してなる前記イオン吸着モジュールを提供するものである。本発明によれば、多孔質イオン交換体の充填が一層容易で、且つ再生時における上向流に置かれても充填層が移動しない。

また、本発明（４）は、粒状のイオン交換樹脂充填層と、互いにつながっているマクロポアとマクロポアの壁内に平均径が $1\sim 1000\mu\text{m}$ のメソポアを有する連続気泡構造を有し、全細孔容積が $1\text{ml/g}\sim 50\text{ml/g}$ であり、イオン交換基が均一に分布され、イオン交換容量が $0.5\text{mg}$ 当量/ $\text{g}$ 乾燥多孔質体以上である３次元網目構造を有する有機多孔質イオン交換体充填層を、上流側からこの順序で積層してなるイオン吸着モジ

20 ュールを提供するものである。粒状イオン交換樹脂を上流部に、有機多孔質イオン交換体を下流部に配置することによって、初めにイオン性不

25

純物を大量に除去し、次に残留イオン性不純物を高効率で除去することによって、総イオン交換帯長さの縮小、イオン吸着塔の低容化、高流速での吸着効率の向上が図れる。

また、本発明（５）は、前記イオン吸着モジュールは、粒状のイオン交換樹脂が充填されたイオン吸着モジュールの下流側に配置される前記イオン吸着モジュールを提供するものである。本発明によれば、前記発明（４）と同様の効果を奏する。

また、本発明（６）は、互いにつながっているマクロポアとマクロポアの壁内に平均径が $1\sim 1000\mu\text{m}$ のメソポアを有する連続気泡構造を有し、全細孔容積が $1\text{ml/g}\sim 50\text{ml/g}$ であり、イオン交換基が均一に分布され、イオン交換容量が $0.5\text{mg当量/g}$ 乾燥多孔質体以上である３次元網目構造を有する有機多孔質イオン交換体と被処理水を接触させることにより、該被処理水中のイオン性物質を吸着除去する水処理方法を提供するものである。本発明によれば、前記発明（１）～（３）と同様の効果を奏する。

また、本発明（７）は、前記被処理水が、予め粒状のイオン交換樹脂で処理された処理水である前記水処理方法を提供するものである。本発明によれば、前記（４）及び（５）と同様の効果を奏する。

20

#### 図面の簡単な説明

第１図は通水試験１における、 $\text{Na}$ イオン負荷量/総交換容量と処理水の $\text{Na}$ イオン濃度の関係を示す図であり、第２図は通水試験２における、シリカ負荷量/総交換容量と処理水のシリカ濃度の関係を示す図であり、第３図は通水試験１における、通水速度、交換帯長さ及び処理水の $\text{Na}$ イオン濃度の関係を示す図である。

25

### 発明を実施するための最良の形態

本発明の実施の形態におけるイオン吸着モジュールにおいて、充填される有機多孔質イオン交換体（以下、多孔質イオン交換体とも言う。）

- 5 の基本構造は、互いにつながっているマクロポアとマクロポアの壁内に平均径が $1\sim 1000\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\sim 100\mu\text{m}$ のメソポアを有する連続気泡構造である。即ち、連続気泡構造は、通常、平均径 $2\sim 5000\mu\text{m}$ のマクロポアとマクロポアが重なり合い、この重なる部分が共通の開口となるメソポアを有するもので、その大部分がオープンポア構造のものである。
- 10 る。オープンポア構造は、水を流せば該マクロポアと該メソポアで形成される気泡構造内が流路となる。メソポアの平均径が $1\mu\text{m}$ 未満であると、通水時の圧力損失が大きくなってしまい、一方、メソポアの平均径が $100\mu\text{m}$ より大きいと、水の流路が均一に形成されにくくなるため好ましくない。多孔質イオン交換体の構造が上記のような連続気泡構造となることにより、細孔容積や比表面積を格段に大きくすることができる。
- 15

- また、該多孔質イオン交換体は、全細孔容積が $1\text{ml/g}\sim 50\text{ml/g}$ である多孔質体である。全細孔容積が $1\text{ml/g}$ 未満であると、単位断面積当りの通水量が小さくなってしまい、通水量を大きく取れなくなるため好ましくない。一方、全細孔容積が $50\text{ml/g}$ を超えると、ポリマー等の
- 20 骨格部分の占める割合が低下し、多孔質体の強度が著しく低下してしまうため好ましくない。連続気泡構造を形成する骨格部分の材料は、架橋構造等の化学的拘束点や結晶部等の物理的拘束点を有する有機ポリマー材料を用いる。該ポリマー材料が架橋構造を有するポリマーである場合、ポリマー材料を構成する全構成単位に対して、 $5\sim 90$ モル％の架橋構造単位を含むことが好ましい。架橋構造単位が $5$ モル％未満であると、機械的
- 25 強度が不足するため好ましくなく、一方、 $90$ モル％を超えると、イオン



交換基の導入が困難となり、イオン交換容量が低下してしまうため好ましくない。該ポリマー材料の種類には特に制限はなく、例えば、ポリスチレン、ポリ $\alpha$ -メチルスチレン、ポリビニルベンジルククロライド等のスチレン系ポリマーやそれらの架橋体；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンやそれらの架橋体；ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン等のポリハロゲン化オレフィンやそれらの架橋体；ポリアクリロニトリル等のニトリル系ポリマーやそれらの架橋体；ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル等の（メタ）アクリル系ポリマーやそれらの架橋体；スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ビニルベンジルククロライド-ジビニルベンゼン共重合体等が挙げられる。上記ポリマーは、単独のモノマーを重合させて得られるホモポリマーでも、複数のモノマーを重合させて得られるコポリマーであってもよく、また、二種類以上のポリマーがブレンドされたものであってもよい。これら有機ポリマー材料中で、イオン交換基の導入の容易性と機械的強度の高さから、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体やビニルベンジルククロライド-ジビニルベンゼン共重合体が好ましい材料として挙げられる。この多孔質イオン交換体の連続気泡構造は、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いることで、比較的容易に観察できる。

本発明で用いられる多孔質イオン交換体は、イオン交換基が均一に分布し、イオン交換容量が0.5mg等量/g乾燥多孔質体以上、好ましくは2.0mg等量/g乾燥多孔質体以上の多孔質イオン交換体である。イオン交換容量が0.5mg等量/g乾燥多孔質体未満であると、イオン吸着容量が不足し、モジュール等の交換頻度が増大してしまうため好ましくない。また、イオン交換基の分布が不均一だと、吸着されたイオンがモジュール内において流れ方向に拡散しやすく、このため、モジュール内におけるイオン吸着部分と未吸着部分の混在領域であるイオン交換帯は長くな

り、吸着したイオンの微量リークを起こし易く、更にモジュールの交換頻度が増大する点で好ましくない。なお、ここで言う「イオン交換基が均一に分布している」とは、イオン交換基の分布が少なくとも $\mu\text{m}$ オーダーで均一であることを言う。イオン交換基の分布状況は、電子線マイクロアナライザ（EPMA）や二次イオン質量分析法（SIMS）等を用いることで、比較的簡単に確認することができる。有機多孔質イオン交換体に導入されるイオン交換基としては、カルボン酸基、イミノジ酢酸基、スルホン酸基、リン酸基、アミノリン酸基、イミノリン酸基、芳香族水酸基等のカチオン交換基；四級アンモニウム基、三級アミノ基、二級アミノ基、一級アミノ基、ポリエチレンイミン、第三スルホニウム基、ホスホニウム基等のアニオン交換基；ベタイン、スルホベタイン等の両性イオン交換基；イミノジ酢酸基、リン酸基、リン酸エステル基、アミノリン酸基、イミノリン酸基、芳香族水酸基、脂肪族ポリオール、ポリエチレンイミン等のキレート形成基が挙げられ、これらを目的に合わせて単独又は複合させて導入し、多孔質イオン交換体とすることができる。

本発明で用いられる多孔質イオン交換体は、外部と連続したオープンセル構造を有するスポンジ構造体であることが必要である。ここで言うスポンジ構造体とは、竹内雍：多孔質体の性質とその応用技術，p. 2-5，フジ・テクノシステム（2000）に定義されているように、固体中に気泡が分散した気泡分散型多孔質体のことを指すものであり、特開平10-216717号公報、特開平10-192717号公報、特開平10-192716号公報、特開平8-252579号公報に開示されているような粒子凝集型多孔質体とは全く構造が異なるものである。多孔質体の構造がスポンジ構造となることにより、セル構造を均一に形成できると共に、粒子凝集型多孔質体に比べて、全細孔容積や比表面積を格段に大きくすることができるため、非常に有

利である。また、本発明の多孔性イオン交換体には、前述のようにイオン交換基等が均一に分布しているので、吸着されたイオンのモジュール内の流れ方向への拡散が少なく、前記イオン交換帯は短くなり、吸着したイオンの微量リークを起こし難いので、モジュールを長期間安定して

5 使用することが出来る。

上記多孔質イオン交換体の製造方法としては、特に制限はなく、イオン交換基を含む成分を一段階で多孔質イオン交換体にする方法、イオン交換基を含まない成分により多孔質体を形成し、その後、イオン交換基を導入する方法等が挙げられる。多孔質イオン交換体の製造方法の一例

10 を次に示す。即ち、当該多孔質イオン交換体は、イオン交換基を含まない油溶性モノマー、界面活性剤、水及び必要に応じて重合開始剤とを混合し、油中水滴型エマルジョンを得た後、これを重合して多孔質体とし、更にイオン交換基を導入することで製造される。

イオン交換基を含まない油溶性モノマーとしては、カルボン酸基、スルホン酸基等のイオン交換基を含まず、水に対する溶解性が低く、親油性のモノマーを指すものである。これらモノマーの若干の具体例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルベンジルクロライド、ジビニルベンゼン、エチレン、プロピレン、イソブテン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、塩化ビニル、臭化ビニル、塩

15 化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、トリメチロールプロパン

20 トリアクリレート、ブタンジオールジアクリレート、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、

25 メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸グリシジル、エチレングリコールジメタ

クリレート等が挙げられる。これらモノマーは、単独で用いられても良いし、2種類以上を混合して用いても差し支えない。ただし、本発明においては、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート等の架橋性モノマーを少なくともモノマーの一成分として選択し、その含有量を全油溶性モノマー中、1~90モル%、好ましくは3~80モル%とすることが、後の工程でイオン交換基量を多く導入するに際して必要な機械的強度が得られる点で好ましい。

界面活性剤は、イオン交換基を含まない油溶性モノマーと水とを混合した際に、油中水滴型(W/O)エマルジョンを形成できるものであれば特に制限はなく、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート等の非イオン界面活性剤；オレイン酸カリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム等の陰イオン界面活性剤；ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド等の陽イオン界面活性剤；ラウリルジメチルベタイン等の両性界面活性剤を用いることができる。これら界面活性剤は、一種単独又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。なお、油中水滴型エマルジョンとは、油相が連続相となり、その中に水滴が分散しているエマルジョンを言う。上記界面活性剤の添加量は、油溶性モノマーの種類及び目的とするエマルジョン粒子(マクロポア)の大きさによって大幅に変動するため一概には言えないが、油溶性モノマーと界面活性剤の合計量に対して約2~70%の範囲で選択することができる。また、必ずしも必須ではないが、多孔質イオン交換体の気泡形状やサイズを制御するために、非連続孔であるミクロポアを形成させない範囲において、メタノー

ル、ステアリルアルコール等のアルコール；ステアリン酸等のカルボン酸；ベンゼン、トルエン、オクタン、ドデカン等の炭化水素を系内に共存させることもできる。

重合開始剤としては、熱及び光照射によりラジカルを発生する化合物が好適に用いられる。重合開始剤は水溶性であっても油溶性であっても良く、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサンニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、過酸化ベンゾイル、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素-塩化第一鉄、過硫酸ナトリウム-酸性亜硫酸ナトリウム、テトラメチルチウラムジスルフィド等が挙げられる。ただし、場合によっては、重合開始剤を添加しなくても加熱のみや光照射のみで重合が進行する系もあるため、そのような系では重合開始剤の添加は不要である。

イオン交換基を含まない油溶性モノマー、界面活性剤、水及び重合開始剤とを混合し、油中水滴型エマルジョンを形成させる際の混合順序としては特に制限はなく、各成分を一括して一度に混合する方法；油溶性モノマー、界面活性剤及び油溶性重合開始剤である油溶性成分と、水や水溶性重合開始剤である水溶性成分とを別々に均一溶解させた後、それぞれの成分を混合する方法等が使用できる。エマルジョンを形成させるための混合装置についても特に制限はなく、通常のみキサーやホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、遊星式攪拌装置等を用いることができ、目的のエマルジョン粒径を得ることができる乳化条件を任意に設定することができる。

このようにして得られた油中水滴型エマルジョンを重合させる重合条件は、モノマーの種類、重合開始剤系により様々な条件が選択できる。例えば、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、過硫酸カリウム等を用いたときには、不活性雰囲気下の密封容器

内において、30～100℃で1～48時間加熱重合させればよく、重合開始剤として過酸化水素-塩化第一鉄、過硫酸ナトリウム-酸性亜硫酸ナトリウム等を用いたときには、不活性雰囲気下の密封容器内において、0～30℃で1～48時間重合させれば良い。重合終了後、内容物を取り出し、必要であれば、未反応モノマーと界面活性剤除去を目的に、イソプロパノール等の溶剤で抽出して多孔質体を得る。

上記の多孔質体にイオン交換基を導入する方法としては、特に制限はないが、イオン交換基を高密度かつ均一に導入できる点で高分子反応による導入方法が好ましい。例えばスルホン酸基を導入する方法としては、  
10 有機多孔質体がスチレン-ジビニルベンゼン共重合体等であればクロロ硫酸や濃硫酸、発煙硫酸を用いてスルホン化する方法等が挙げられる。また、四級アンモニウム基を導入する方法としては、有機多孔質体がスチレン-ジビニルベンゼン共重合体等であればクロロメチルメチルエーテル等によりクロロメチル基を導入した後、三級アミンと反応させる方法；  
15 有機多孔質体をクロロメチルスチレンとジビニルベンゼンの共重合により製造し、三級アミンと反応させる方法等が挙げられる。また、ペタインを導入する方法としては、上記と同様の方法により有機多孔質体に三級アミンを導入した後、モノヨード酢酸を反応させ導入する方法等が挙げられる。更に、キレート形成基である脂肪族ポリオールを導入する方法としては、クロロメチル基を有する有機多孔質体にN-メチルグルカミン等を反応させる方法が挙げられる。なお、導入するイオン交換基としては、カルボン酸基、イミノジ酢酸基、スルホン酸基、リン酸基、アミノリン酸基、イミノリン酸基、芳香族水酸基等のカチオン交換基；  
20 四級アンモニウム基、三級アミノ基、二級アミノ基、一級アミノ基、ポリエチレンイミン、第三スルホニウム基、ホスホニウム基等のアニオン交換基；ペタイン、スルホペタイン等の両性イオン交換基；イミノジ酢

酸基、リン酸基、リン酸エステル基、アミノリン酸基、イミノリン酸基、芳香族水酸基、脂肪族ポリオール、ポリエチレンイミン等のキレート形成基が挙げられ、これらを単独又は複合させて導入し、多孔質イオン交換体を得る。

- 5      また、多孔質イオン交換体の製造方法において、重合の前段階で油溶性モノマーが重合してできるポリマーに対する貧溶媒でかつ油溶性モノマーを溶解する沈殿剤を添加し、その後重合し油中水滴型エマルジョンを調製してもよい。この沈殿剤の添加により多孔質体の気泡構造内流路の表面に微小凹凸を形成でき、吸着性能を高めることができる。沈殿剤
- 10      としては、油溶性モノマーの種類により種々選択することができる。例えば、油溶性モノマーとしてスチレンとジビニルベンゼンの混合物を用いた場合、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、デカン等の脂肪族炭化水素；1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、メチルイソブチルカルピノール等のアルコールを用いることができる。
- 15      該沈殿剤の添加量は、油溶性モノマー中のジビニルベンゼンの含有量により変動するが、油溶性モノマーと沈殿剤の合計量に対して10～70%、好ましくは20～60%の範囲で選択することができる。上記沈殿剤の添加により、例えば、スチレンとジビニルベンゼンの初期の重合体が油溶性モノマーなどの油分に溶解し難くなり、その結果、マイクロ粒
- 20      子状で沈殿し、これらマイクロ粒子状物が集合体となり、表面に微小の凹凸を発現させる。沈殿剤の添加量が多いと、多くのマイクロポアを発現させるものの、強度が低下する傾向となり、少ないとマイクロポアが発現し難くなる。また、マイクロポアの孔径は、沈殿剤の配合量を適宜選択することや架橋性モノマーと沈殿剤の配合比率を適宜選択することで制御す
- 25      ることができる。上記マイクロポアを形成させる方法としては、上記沈殿剤の添加以外に、例えば、油溶性モノマーの重合体である直鎖状重合体

を添加する方法、該油溶性モノマーが重合してできるポリマーに対する良溶媒である膨潤化剤を上記沈殿剤と共に添加する方法及び上記直鎖状重合体と膨潤化剤又は沈殿剤を併用する方法が挙げられる。

本発明の実施の形態におけるイオン吸着モジュールは、少なくとも被  
5 処理水が流入する開口を備える容器と、該容器に充填される前記多孔質  
イオン交換体とを備えるものである。この容器は、被処理水が流入する  
開口のみを備えるものであれば、該イオン吸着モジュールを貯留容器や  
貯留槽中の水中に投入して当該水の浄化を行なうバッチ処理方法に適用  
でき、また、被処理水が流入する被処理水流入配管と、処理水が流出す  
10 る処理水流出配管を備えるものであれば、従来より一般的に用いられて  
いる連続通水処理方法に適用できる。被処理水とイオン吸着モジュール  
の接触形態としては、被処理水と前記多孔質イオン交換体を接触させる  
ものであれば、特に限定されるものではなく、単純な円柱状又は多角柱  
状充填層に上昇流又は下降流で通水する方式、円筒状充填層に円周方向  
15 外側から内筒へ通水する外圧方式、逆方向に通水する内圧方式、円筒状  
有機多孔質体を多数充填し、内圧式又は外圧式で通水するチューブラー  
方式、シート状充填層を用いる平膜方式、及び平膜を折り畳んだ形状に  
型枠成形したブリーツ方式などを例示することができる。

また、充填される多孔質イオン交換体の形状としては、前記吸着形態  
20 を採るモジュールの容器の形状に従って、ブロック状、シート状、板状、  
円柱状、円筒状などが選択される。また、上記多孔質イオン交換体を 0.  
1 mm から 10 mm の球形又は不定形の粒状小ブロックとし、この小ブ  
ロックを容器に充填して充填層を形成しても良い。これら各種形状の多  
孔質イオン交換体の成形方法としては、ブロック状多孔質イオン交換体  
25 からの切削による方法や、目的形状の型枠内に前記エマルジョンを充填  
して型枠内で重合を行う方法などが挙げられる。



容器に充填する多孔質イオン交換体の種類と充填形態としては、特に制限されず、使用目的や吸着しようとするイオン性不純物の種類により任意に決定することができる。具体的には、容器内に多孔質陽イオン交換体、多孔質陰イオン交換体を単独又は混在させて充填させる形態が挙げられる。また、多孔質イオン交換体を混在させる形態としては、ブロック状、シート状、板状又は円柱状に成形又は加工したものを通水方向に対して積層する形態、又は小ブロックイオン交換体を混合して充填する形態などが挙げられる。このうち、多孔質陽イオン交換体と多孔質陰イオン交換体を積層充填したものが、多孔質イオン交換体の作製と容器への充填が容易である点で好ましい。

また、本発明のイオン交換モジュールの他の形態としては、粒状のイオン交換樹脂充填層と前記多孔質イオン交換体充填層を、上流側からこの順序で積層してなるもの、及び前記多孔質イオン交換体が充填されたイオン吸着モジュールを、粒状のイオン交換樹脂が充填されたイオン吸着モジュールの下流側に配置されるものが挙げられる。前者の形態は後者の形態に比較して、接続配管を省略することができる。従来より汎用されている粒状イオン交換樹脂を上流部に、多孔質イオン交換体を下流部に配置することによって、初めにイオン性不純物を大量に除去し、次に残留イオン性不純物を高効率で除去することによって、総イオン交換帯長さの縮小、イオン吸着塔の低容化、高流速での吸着効率の向上が図れる。上流側の粒状イオン交換樹脂は、カチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂の混合イオン交換樹脂が好ましく、下流側の多孔質イオン交換体は多孔質カチオン交換体と多孔質アニオン交換体の積層充填層が好ましい。

本発明で用いるイオン交換モジュールの形状としては、特に制限されず、カラム状、扁平状及び下方部に鏡板部を備える塔形状等が挙げられ

- る。扁平状（小太鼓状）のイオン交換モジュールは、イオン交換体充填層が通水方向において短く、通水方向に垂直方向（直径）において長いもので、通水と再生を短時間で行なう水処理方法に適する。また、下方部に鏡板部を備えるいわゆるイオン交換塔は、前記他の形態における粒
- 5 状イオン交換樹脂と多孔質イオン交換体の積層充填の場合に用いられる。すなわち、従来の方部部に鏡板部を備えるいわゆるイオン交換塔は上流側から下流側に向けて、粒状イオン交換樹脂が充填された脱塩部と、目板またはディストリビューターの役目を果たす軽石（テカポア）が配設または充填された鏡板部とで構成されていたが、本例のイオン交換モジ
- 10 ュールの場合、鏡板部の目板または軽石（テカポア）に置き換えて、前記多孔質イオン交換体を充填すればよく、これにより高速流でのイオン性不純物の吸着効率が高まると共に、多孔質イオン交換体がディストリビューターの役目を果たすため塔内部品を削減でき、更に上向流による再生で当該充填層が移動することがなく再生効率がよくなる。
- 15 本発明のイオン吸着モジュールによれば、多孔質イオン交換体は例えば充填容器に嵌るブロック形状として得ることができ、充填が容易である。従来、イオン交換樹脂の再生は、上向流で行い且つカチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂との比重差により分別した後、それぞれ薬剤により再生を行なうが、上向流の際、充填層が移動し易く、また、比重差に
- 20 よる分別も容易でなく、再生作業の効率が悪いという問題があったが、本発明のイオン吸着モジュールによれば、イオン交換体の再生時における上向流に置かれても充填層が移動しない。

本発明の水処理方法は、被処理水と前記多孔質イオン交換体を接触させることにより、該被処理水中のイオン性不純物を吸着除去する方法（水

25 処理第1方法）及び被処理水と粒状のイオン交換樹脂を接触させることにより得られた第1処理水を、更に前記多孔質イオン交換体に接触させ

ることにより第2処理水を得る方法（水処理第2方法）である。水処理第1方法においては、被処理水中、イオン性不純物の含有量が微量、例えば導電率で0.1～100mS/mの被処理水を処理する場合、該多孔質イオン交換体の充填が容易で小さな装置を用い、頻繁に再生する水処理方法に好適である。また、高流速でもイオン交換帯長さを短く維持することができ、イオン交換体装置の減容化が図れる。水処理第2方法によれば、イオン性不純物が微量であっても吸着率が高く、吸着したイオンのリークが起こり難い。すなわち、粒状イオン交換樹脂は粒径が0.2～0.5mmのため、粒子内と粒子外での拡散速度が大きく異なり、流速が上がるとイオン吸着部分と未吸着部分の混在領域であるイオン交換帯長さが長くなり、吸着したイオンの微量リークが起こるものの、総交換容量が大きいいためイオンの粗取りができる。一方、3次元網目構造を有する有機多孔質イオン交換体は、総交換容量が小さいが拡散速度に広がりがないため、高流速でもイオン交換帯長さを短く維持できる。このため、粒状イオン交換樹脂を上流側に、有機多孔質イオン交換体を下流側に設置することによって、始めにイオン性物質を大量に除去、次に残留イオンを高効率で除去することによって、総イオン交換帯長さの縮小、イオン吸着塔の低容化、高流速での吸着効率の向上が実現できる。従って、当該イオン吸着モジュールは、例えば従来の超純水製造装置のサブシステムに用いられているカートリッジポリッシャーの代替器とすることができる。

本発明の水処理方法は、前記多孔質イオン交換体を被処理水中の除去目的イオンより吸着選択性の低いイオン形とした後、被処理水を通水し、該被処理水中の目的イオンを吸着除去すると共に、該吸着選択性の低いイオンを被処理水中に放出する方法であってもよい。具体的には、除去目的イオンがカルシウムイオン、マグネシウムイオンである場合には、

- それより選択吸着性の低いナトリウムイオンを多孔質イオン交換体に吸着させ、これを水処理に用いる。この方法は、例えばボイラー給水のよう  
に、スケール付着防止が水処理の主たる目的である場合、必ずしも全  
てのイオンを除去する必要がないので、安価で安全に再生できる点で好  
適である。また、本発明の水処理方法は、多孔質イオン交換体が陽イ  
オン交換体であり、該陽イオン交換体をナトリウム形とした後、被処理水  
を通水し、該被処理水中の硬度成分をナトリウムと交換する軟化処理方  
法であってもよい。この方法によれば、被処理水中の硬度成分を容易に  
除去できる。
- 10 本発明のイオン交換モジュール及び水処理方法において用いられる多  
孔質イオン交換体は、イオン吸着除去処理に繰り返し用いるため、薬剤  
により再生処理したものを用いることができる。再生処理方法としては、  
酸と多孔質陽イオン交換体、アルカリと多孔質陰イオン交換体をそれぞ  
れ接触させることにより、該多孔質イオン交換体に吸着せしめたイオン  
15 性物質を脱着させる方法が挙げられる。酸としては、塩酸、硫酸及び硝  
酸等が、アルカリとしては苛性ソーダ等が挙げられる。また薬剤と多孔  
質イオン交換体の接触方法としては、上昇流でも下降流でも特に限定さ  
れるものではなく、粒状のイオン交換樹脂など他のイオン交換体が混在  
する場合でも、各イオン交換体を分離する操作は不要である。

20

#### (実施例)

次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、これは単に例示で  
あって、本発明を制限するものではない。

#### 実施例 1

- 25 (多孔質イオン交換体の製造例 1)

15.9 g のスチレンと 6.8 g のジビニルベンゼン、10.3 g のソルビタンモ

ノオレエートを混合し、均一に溶解させた。次に450m lの純水に0.60 gの過硫酸カリウムを溶解させ、先に混合したスチレン/ジビニルベンゼン/ソルビタンモノオレエート混合物をこの水溶液に添加し、ホモジナイザーを用いて均一に乳化させた。乳化終了後、エマルジョンをオートクレーブに移し、窒素で十分置換した後密封し、静置下60℃で24時間重合させた。重合終了後、内容物を取り出し、イソプロパノールで18時間ソックスレー抽出し、未反応モノマーとソルビタンモノオレエートを除去した後、40℃で一昼夜減圧乾燥した。この様にして得られたスチレン/ジビニルベンゼン共重合体よりなる多孔質体5 gを分取し、テトラクロロエタン200 gを加え60℃で30分加熱した後、室温まで冷却し、クロロ硫酸25 gを徐々に加え、室温で4時間反応させた。その後、酢酸を加え、多量の水中に反応物を投入し、水洗、乾燥して多孔質カチオン交換体を得た。この多孔質体のイオン交換容量は、乾燥多孔質体換算で4.0m g 当量/gであり、E P M Aを用いた硫黄原子のマッピングにより、スルホン酸基が多孔質体に均一に導入されていることを確認した。また、この多孔質体は、外部と連続したオープンセル構造を有しており、セルの直径の平均値は3  $\mu$  m、全細孔容積は、22m l / gであった。

(イオン吸着モジュールの製造例1)

製造例1で得られた多孔質カチオン交換体を湿潤状態で切削し、直径2.55 c m、高さ30 c mのカラムに充填した。1 N塩酸で再生後、超純水で充分洗浄して再生形とし、イオン吸着モジュールAを得た。

(通水試験1)

純水に塩化ナトリウムを添加して低濃度模擬汚染純水とし、これをイオン吸着モジュールAに通水して、モジュールの寿命試験を行った。イオン吸着モジュールに通水する模擬汚染純水の塩化ナトリウム濃度を250  $\mu$  g/l、イオン吸着モジュールへの通水速度をLV=30m/hrとし、処理水の

ナトリウム濃度が  $1 \mu\text{g/l}$  を超えた点での総交換容量に対するナトリウムイオン吸着量（吸着率）を測定した。その結果を第 1 図に示す。第 1 図から多孔質カチオン交換体の吸着率は 83% であった。また、イオン交換帯長さは符号 a で示されるように短いものであった。

## 5 比較例 1

イオン吸着モジュールに充填するイオン交換体において、多孔質カチオン交換体に代えて、粒状のカチオン交換樹脂アンバーライト I R120B（オルガノ社製）を用いた以外は、前記通水試験 1 と同様の試験を行った。その結果を第 1 図に示す。第 1 図において、カチオン交換樹脂の吸着率は 70% であった。また、イオン交換帯長さは符号 b で示されるように実施例 1 よりも長いものであった。

## 実施例 2

### （多孔質イオン交換体の製造例 2）

15.9 g のスチレンの代わりに 15.9 g の p-クロロメチルスチレンを用いたことを除いて、製造例 1 と同様の方法で p-クロロメチルスチレン/ジビニルベンゼン共重合体よりなる多孔質体を製造した。この多孔質体 5 g を分取し、ジオキサン 200 g を加え 80℃ で 30 分加熱した後、室温まで冷却し、トリメチルアミン（30%）水溶液 65 g を徐々に加え、50℃ で 3 時間反応させた後、室温で一昼夜放置した。反応終了後、多孔質体を取り出し、アセトンで洗浄後水洗し、乾燥して多孔質アニオン交換体を得た。この多孔質体のイオン交換容量は、乾燥多孔質体換算で 3.5 mg 当量/g であり、SIMS により、トリメチルアンモニウム基が多孔質体に均一に導入されていることを確認した。また、この多孔質イオン交換体は、外部と連続したオープンセル構造を有しており、セルの直径の平均値は 3  $\mu\text{m}$ 、全細孔容積は、22 ml/g であった。

### （イオン吸着モジュールの製造例 2）

製造例 2 で得られた多孔質アニオン交換体を湿潤状態で切削し、直径 2.55 cm、高さ 30 cm のカラムに充填した。1 N 苛性ソーダで再生後、超純水で充分洗浄して再生形とし、イオン吸着モジュール B を得た。

(通水試験 2)

- 5     イオン吸着モジュール A に代えて、イオン吸着モジュール B とし、且つ塩化ナトリウム模擬汚染純水に代えて、純水にシリカを添加した低濃度シリカ模擬汚染水 (シリカ濃度  $17.5 \mu\text{g/l}$ ) とした以外は、前記通水試験 1 と同様の試験を行った。その結果を第 2 図に示す。第 2 図から、イオン吸着モジュール B に通水し得られた処理水のシリカ濃度が  $1 \mu\text{g/l}$  を超えた点でのイオン吸着率は 12% であった。

比較例 2

- イオン吸着モジュールに充填するイオン交換体において、多孔質アニオン交換体に代えて、粒状のアニオン交換樹脂アンバーライト IRA402BL (オルガノ社製) を用いた以外は、前記通水試験 2 と同様の試験を行った。その結果を第 2 図に示す。第 2 図から処理水のシリカ濃度が  $1 \mu\text{g/l}$  を超えた点でのイオン吸着率は、2.7% であった。

実施例 3 ~ 5

- イオン吸着モジュールへの通水速度 (LV) を、20m/hr (実施例 3)、50m/hr (実施例 4) 及び 70m/hr (実施例 5) とした以外は、実施例 1 の通水試験と同様の方法で行なった。結果を第 3 図に示す。なお、第 3 図には実施例 1 の結果も示した。

比較例 3 ~ 5

- イオン吸着モジュールへの通水速度 (LV) を、50m/hr (比較例 3)、70m/hr (比較例 4) 及び 90m/hr (比較例 5) とした以外は、比較例 1 の通水試験と同様の方法で行なった。結果を第 3 図に示す。なお、第 3 図には比較例 1 の結果も示した。

- 第1図および第2図から、実施例1、2は比較例1、2に比べて、吸着率が高く、且つリークが遅い。このため、無駄な樹脂を減らせることができ、イオン交換モジュールの減容化が図れる。また、第3図から、実施例は比較例に比べて、流速が上がっても、拡散速度に広がりがないためイオン交換帯長さが短い。
- 5

#### 産業上の利用可能性

- 本発明のイオン吸着モジュールによれば、イオン交換体の充填が極めて容易で、且つ上向流であっても充填層が移動しない。また、本発明のイオン吸着モジュール及び水処理方法は、流速が上がっても、イオン交換帯長さを短く維持することができ、イオン交換体装置の減容化が図れ、吸着したイオンの微量リークが起こらないため、再生頻度が下がり、処理効率を向上させることができる。
- 10

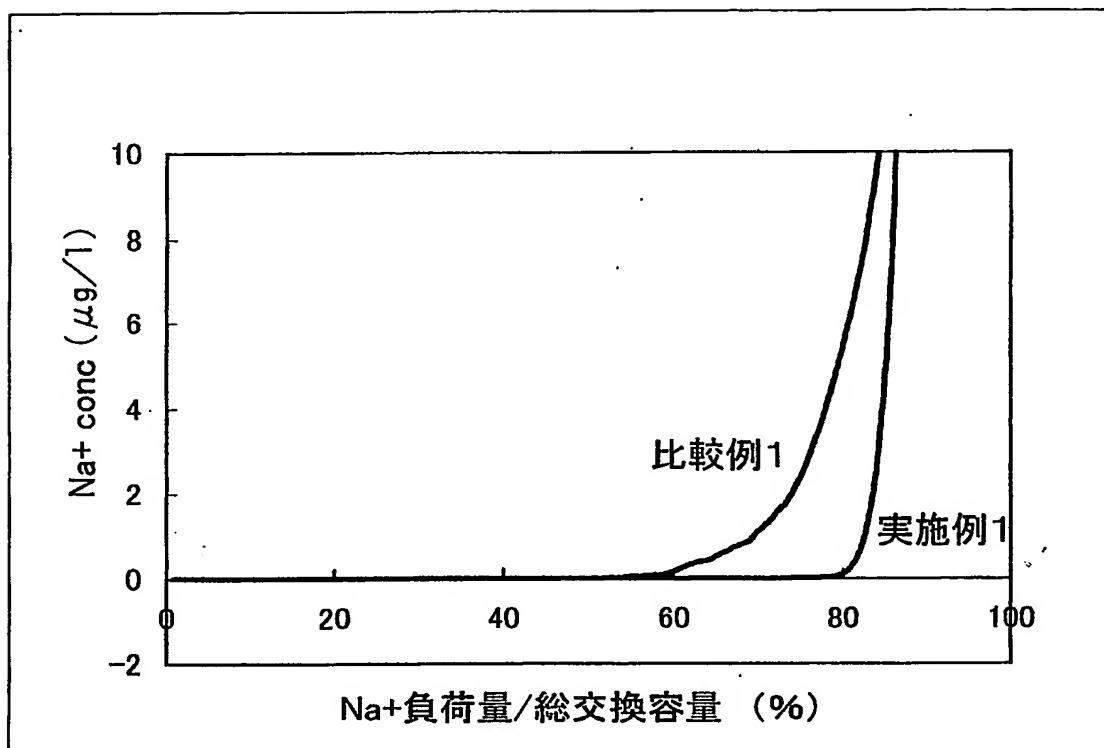


## 請求の範囲

1. 少なくとも被処理水が流入する開口を備える容器と、該容器に充填される互いにつながっているマクロポアとマクロポアの壁内に平均径が
- 5 1~1000  $\mu\text{m}$  のメソポアを有する連続気泡構造を有し、全細孔容積が1m l / g ~ 50m l / g であり、イオン交換基が均一に分布され、イオン交換容量が0.5m g 当量/g 乾燥多孔質体以上である3次元網目構造を有する有機多孔質イオン交換体とを備えることを特徴とするイオン吸着モジュール。
- 10 2. 前記容器は、被処理水が流入する開口に接続される被処理水流入配管と、処理水流出配管を備えることを特徴とする請求項1記載のイオン吸着モジュール。
3. 前記有機多孔質イオン交換体が、有機多孔質陽イオン交換体と有機多孔質陰イオン交換体であって、該有機多孔質陽イオン交換体と該有機
- 15 多孔質陰イオン交換体を積層充填してなることを特徴とする請求項1又は2記載のイオン吸着モジュール。
4. 粒状のイオン交換樹脂充填層と、
- 互いにつながっているマクロポアとマクロポアの壁内に平均径が1~1
- 20 000  $\mu\text{m}$  のメソポアを有する連続気泡構造を有し、全細孔容積が1m l / g ~ 50m l / g であり、イオン交換基が均一に分布され、イオン交換容量が0.5m g 当量/g 乾燥多孔質体以上である3次元網目構造を有する有機多孔質イオン交換体充填層を、上流側からこの順序で積層してなることを特徴とするイオン吸着モジュール。
5. 前記イオン吸着モジュールは、粒状のイオン交換樹脂が充填された
- 25 イオン吸着モジュールの下流側に配置されることを特徴とする請求項2又は3記載のイオン吸着モジュール。

6. 互いにつながっているマクロポアとマクロポアの壁内に平均径が1  
～1000  $\mu\text{m}$  のメソポアを有する連続気泡構造を有し、全細孔容積が1ml  
/g ～50ml /g であり、イオン交換基が均一に分布され、イオン交換容  
量が0.5mg 当量/g 乾燥多孔質体以上である3次元網目構造を有する有  
5 機多孔質イオン交換体と被処理水を接触させることにより、該被処理水  
中のイオン性不純物を吸着除去することを特徴とする水処理方法。
7. 前記被処理水が、予め粒状のイオン交換樹脂で処理された処理水で  
あることを特徴とする請求項6記載の水処理方法。

第1図



第2図

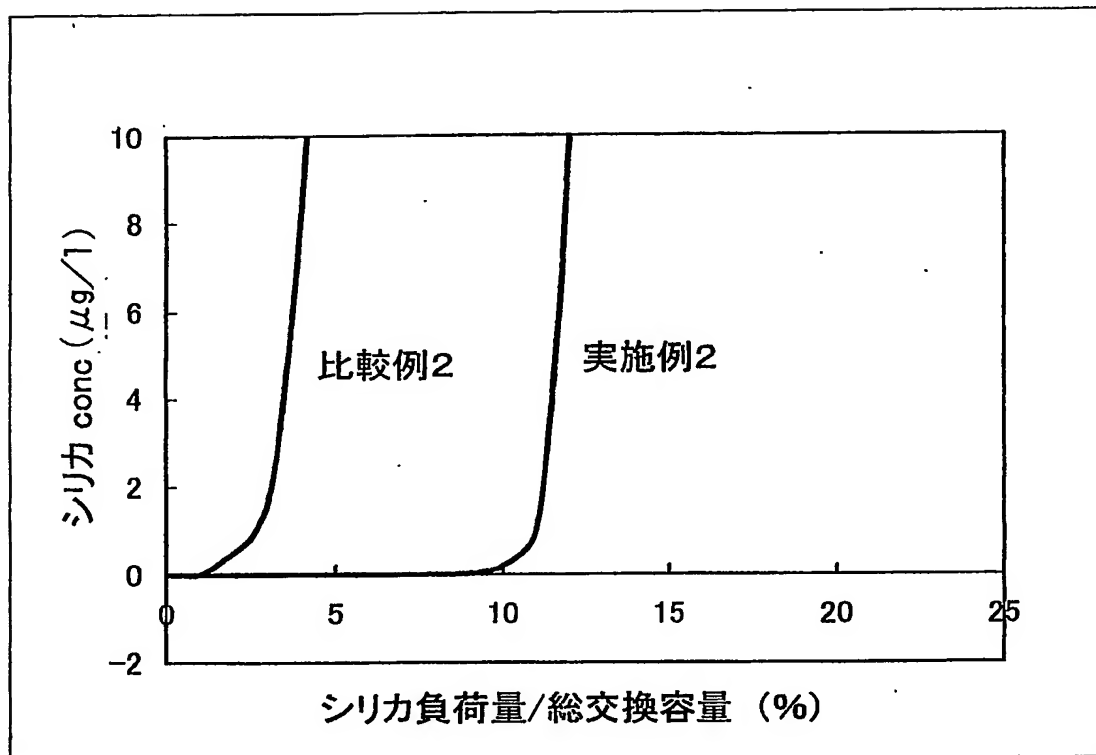
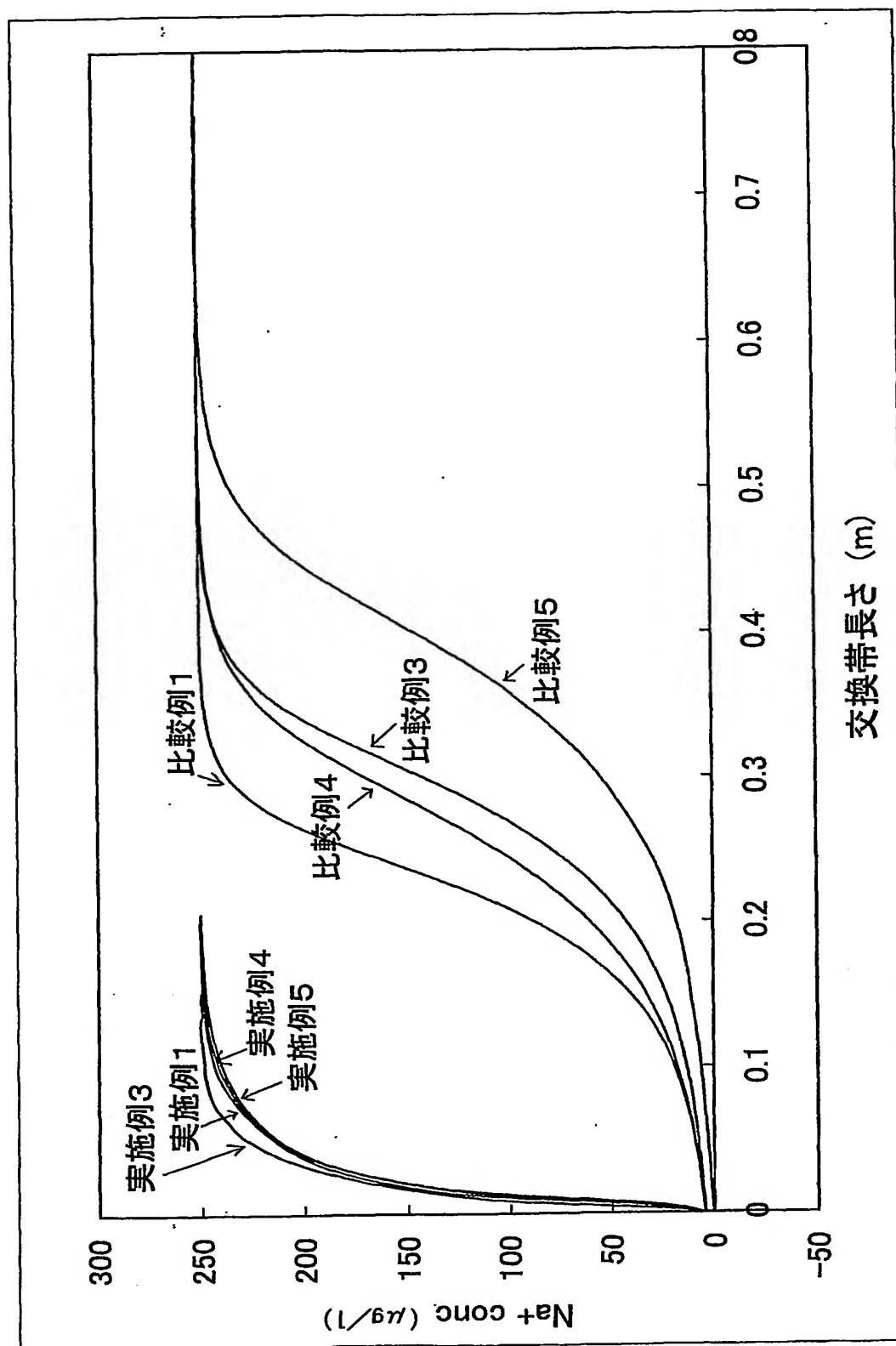


图 3 梁



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08903

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01J47/00, C02F1/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01J47/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2003-230886 A (Organo Corp.), 19 August, 2003 (19.08.03), Full text; Figs. 1 to 7 (Family: none)	1-3, 6 4, 5, 7
X A	WO 02/83771 A1 (Organo Corp.), 24 October, 2002 (24.10.02), Full text; Figs. 1 to 9 & JP 2002-306976 A Full text; Figs. 1 to 8	1-3, 6 4, 5, 7
A	JP 2001-62312 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 13 March, 2001 (13.03.01), Full text (Family: none)	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
22 September, 2003 (22.09.03)

Date of mailing of the international search report  
14 October, 2003 (14.10.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## PCT/JP03/08903

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B01J47/00, C02F1/42

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B01J47/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996
日本国公開実用新案公報	1971-2003
日本国登録実用新案公報	1994-2003
日本国実用新案登録公報	1996-2003

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P 2003-230886 A (オルガノ株式会社) 2003.08.19, 全文, 第1-7図 (ファミリーなし)	1-3, 6 4, 5, 7
X A	WO 02/83771 A1 (オルガノ株式会社) 2002.10.24, 全 文, 第1-9図 & J P 2002-306976 A, 全文, 第1 -8図	1-3, 6 4, 5, 7
A	J P 2001-62312 A (旭硝子株式会社) 2001.03.13, 全文 (ファミリーなし)	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.09.03

国際調査報告の発送日

14.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

谷口 博

4D

7432

電話番号 03-3581-1101 内線 3421



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 1 0 - 2 4 4 1 6 9 A (旭硝子株式会社) 1998.09.14, 全文 (ファミリーなし)	1 - 7
A	J P 3 - 7 9 3 8 U (日本電気株式会社) 1991.01.25, 全文, 第 1 - 4 図 (ファミリーなし)	1 - 7

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**